

DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1984-203845

DERWENT-WEEK: 198433

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical glass fibre for infrared rays - contains fluoride(s) of zirconium, barium, yttrium rare earth element, aluminium, lithium, sodium or lead and outer fluorine clad glass

PATENT-ASSIGNEE: KOKUSAI DENSHIN DENWA CO LTD[KOKU]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0224934 (December 23, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 59116149 A	July 4, 1984	N/A
N/A		005

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP59116149A	N/A	1982JP-0224934

December 23, 1982

INT-CL (IPC): C03C003/18; G02B005/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP59116149A

BASIC-ABSTRACT: Fibre for IR rays of low scattering loss comprises (1) core

glass comprising (by mol %) ZrF<sub>4</sub> 50-70%, BaF<sub>2</sub> 25-40%, LnF<sub>3</sub> (Ln: Y or rare earth

element) 0-10%, AlF<sub>3</sub> 0-8% and at least one of LiF, NaF and PbF<sub>2</sub> 0-8% and (2)

outermost clad glass of a fluorine glass comprising (by mol %) AlF<sub>3</sub> 25-50%, BaF<sub>2</sub>

0-30%, SrF<sub>2</sub> 0-50%, CaF<sub>2</sub> 0-50% (BaF<sub>2</sub> + SrF<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> + MgF<sub>2</sub> 30-60%), MgF<sub>2</sub> 0-30%,

LnF<sub>3</sub> (Ln: Y or rare earth element) 0-25%, PbF<sub>2</sub> 0-10%, NaF 0-10% and LiF 0-10%,

(PbF<sub>2</sub> + NaF + LiF 0-10%) or of a fluorophosphate glass prep. by partial

substitution of above components with corresp. phosphates.

The glass is drawn into fibre at a temp. higher than the m.pt. of the core

glass and at which the clad glass has a viscosity suitable to be drawn, (i.e.

fine crystal particles are not formed at the time of drawing into fibre, and

glass fibre having low scattering loss (i.e. lower than 1 db/Km) is obtd.).

ADVANTAGE - Glass is obtd. having high transmissivity of infrared rays (i.e. it

is an optical glass of ZrF<sub>4</sub>-system contg. small amt. of  
impurities of  
transition metals and fine crystal particles).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

DERWENT-CLASS: L01 P81

CPI-CODES: L01-A01B; L01-A02; L01-A03A; L01-A03C; L01-A07B;  
L01-F03; L01-L05;

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—116149

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 03 C 3/18

3/30

G 02 B 5/14

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6674—4G

6674—4G

7370—2H

④ 公開 昭和59年(1984)7月4日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 赤外用光学ファイバ及びその製造方法

国際電信電話株式会社研究所内

⑯ 出 願 人 国際電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番

2 号

⑰ 特 願 昭57—224934

⑱ 出 願 昭57(1982)12月23日

⑲ 発 明 者 三村栄紀

⑳ 代 理 人 弁理士 大塚学

外 1 名

東京都目黒区中目黒 2-1-23

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

赤外用光学ファイバ及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) モルパーセントで

ZrF<sub>4</sub> 50~70%BaF<sub>2</sub> 25~40%LnF<sub>3</sub> (Ln=Y又は希土類元素) 0~10%AlF<sub>3</sub> 0~8%LiF, NaF, PbF<sub>2</sub> の少くとも 0~8%  
一つよりなる成分

(ただし以上の成分の合計は100%)

の組成範囲のガラスをコアとし、

モルパーセントで

AlF<sub>3</sub> 25~50%BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> の  
少くとも一つよりなる成分 30~60%LnF<sub>3</sub> (Ln=Y又は希土類元素) 0~25%PbF<sub>2</sub>, LiF, NaF の少くとも 0~10%  
一つよりなる成分(ただし以上の成分の合計は100%)であり、  
そのうち次の成分の組成範囲がBaF<sub>2</sub> 0~30%SrF<sub>2</sub> 0~30%CaF<sub>2</sub> 0~50%MgF<sub>2</sub> 0~30%PbF<sub>2</sub> 0~10%

NaF 0~10%

LiF 0~10%

であるフッ化物ガラス、又は、前記各成分の一  
部を相当するリン酸塩で置換したフッ磷酸ガラ  
スを最も外側の被覆層として、散乱損失を小さ  
くした赤外用光学ファイバ。

## (2) モルパーセントで

ZrF<sub>4</sub> 50~70%BaF<sub>2</sub> 25~40%LnF<sub>3</sub> (Ln=Y又は希土類元素) 0~10%AlF<sub>3</sub> 0~8%LiF, NaF, PbF<sub>2</sub> の少くとも 0~8%  
一つよりなる成分

(ただし以上の成分の合計は100%)

の組成範囲のガラスがコアとなり、

モルパーセントで

$AlF_3$	25~50%
$BaF_2$ , $SrF_2$ , $CaF_2$ , $MgF_2$ の 少くとも一つよりなる成分	30~60%
$LnF_3$ ( $Ln=Y$ 又は希土類元素)	0~25%
$PbF_2$ , $LiF$ , $NaF$ の少くとも 一つよりなる成分	0~10%

(ただし以上の成分の合計は100%)であり、

そのうち次の成分の組成範囲が

$BaF_2$	0~30%
$SrF_2$	0~30%
$CaF_2$	0~50%
$MgF_2$	0~30%
$PbF_2$	0~10%
$NaF$	0~10%
$LiF$	0~10%

であるフッ化物ガラス、又は、前記各成分の一部を相当するリン酸塩で置換したフッ磷酸ガラスを最も外側の被覆層となるように、前記コアの融点以上で前記被覆層が線引きに適する粘度を示す温度で線引きすることとを特徴とする赤外用光学ファイバの製造方法。

- 3 -

微細な結晶粒による散乱損失が大きいためである。従つて、ファイバ損失を理論値に近づけるためには、これら二つの原因を除去することが不可欠である。不純物による吸収損失の低減化は、石英系ガラスファイバの例に見られるように、十分精製したガラス原料を使用することによつて可能であるが、ガラス中に微結晶が析出し、散乱損失を生じる現象はフッ化物ガラスに特有の問題であり、散乱損失を低減化する方法については何らの解決策も見出されていないのが現状である。 $ZrF_4$ 系ガラスファイバにおいて微結晶が析出する問題は、このガラスの熱的性質とファイバの製造法に密接に関連している。

図1に代表的な $ZrF_4$ 系ガラスの示差熱分析曲線を示す。図中、 $T_g$ はガラス転移温度、 $T_c$ は結晶化温度、 $T_m$ は融点を示し、殆どどの $ZrF_4$ 系ガラスでも $T_g \approx 320^\circ C$ ,  $T_c \approx 390^\circ C$ ,  $T_m \approx 510^\circ C$ である。図からわかるように、このガラスは $T_c \approx 390^\circ C$ 付近でガラスから結晶に変化してしまうため、結晶を生じさせないためには $T_c \approx 390^\circ C$ よりできるだ

- 5 -

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は赤外光を伝送する赤外用光学ファイバ及びその製造方法に関するものである。

フッ化ジルコニウムをガラス形成剤として組成範囲が、モルパーセントで

$ZrF_4$	50~70%
$BaF_2$	25~40%
$LnF_3$ ( $Ln=Y$ 又は希土類元素)	0~10%
$AlF_3$	0~8%
$LiF$ , $NaF$ , $PbF_2$ の少くとも 一つよりなる成分	0~8%

(ただし以上の成分の合計は100%)

となるような多成分系フッ化物ガラス(以後 $ZrF_4$ 系ガラスと称す)は、赤外光に対する透過特性が優れており、理論的には0.1 dB/Km以下の極めて低損失のファイバを作れる可能性がある。しかしながら、現在、実験的に得られているファイバの損失値は最も低いもので12 dB/Kmであり、理論値よりも100倍以上損失が大きい。この原因は主としてファイバに含有される遷移金属などの不純物イオンによる吸収損失とガラス相の中に析出する

- 4 -

け低い温度でガラスを取り扱うことが必要である。しかしながら、通常の $ZrF_4$ 系ガラスファイバの製造法では、まずブリフォームロッドを作成し、リングヒークによつてロッドを加熱線引きする方法がとられており、線引に適当な粘性を得るためにブリフォームロッドは $T_c \approx 390^\circ C$ に近い温度まで加熱され、その結果微結晶が析出する。即ち、 $ZrF_4$ 系ガラスでは結晶化温度と、ファイバの線引に必要な粘度( $10^3 \sim 10^4$  ポイズ)を得る温度が接近していることが微結晶を生じさせる原因となっている。従つて、結晶の析出を防ぐためには、融点 $T_m$ 以上で線引するか、結晶化温度 $T_c$ よりずっと低い温度で線引することが必要であるが、前者の場合は粘性が低すぎるため、また、後者の場合は粘性が高すぎるためいずれも線引不可能であつた。

本発明の目的は $ZrF_4$ 系ガラスの融点 $T_m$ より高い温度で線引可能であり、そのため微結晶の析出が少く散乱損失の小さい赤外用光学ファイバおよびその製造方法を提供することにある。

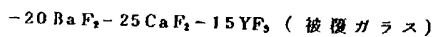
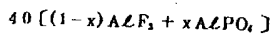
以下本発明を詳細に説明する。

- 6 -

前述したように、 $ZrF_4$ 系ガラスファイバにおける微結晶の析出を防ぐためには $T_m \approx 510^\circ C$ より高温で線引きできれば良いが、通常の線引きを行うためには粘性が低すぎる。このような粘性の低い液体を線引きする方法としては、液体を直接線引きするのではなく、適度な粘度を有する被覆材内に封入し、被覆材と共に線引きする方法が考えられる。通常は、このような被覆材としては、石英ガラス、バイレックスガラス、ソーダガラス等のガラス類、又はナイロン、テフロン等のプラスチック類が利用できるが、 $ZrF_4$ 系ガラスファイバの被覆材料としてはこれらの材料は一切適用することができない。即ち、 $ZrF_4$ 系ガラスファイバに適用できる被覆材の条件は、①  $500 \sim 600^\circ C$ で線引きに適度な粘性を有すること、② フッ化物に腐食されないこと、③ 赤外透過特性の良いこと、④  $ZrF_4$ 系ガラスより低屈折率であること、⑤ 耐候性の良いことなどが不可欠の条件であるが、前述の被覆材でこれらの条件をいずれも満足するものはなく、かかる被覆材の欠如のために $ZrF_4$ 系ガラスの融液

- 7 -

$AlPO_4$ 、 $BaF_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2$ のように、リン酸塩と置換することも可能である。この場合置換量は屈折率 $n_D$ がコアガラスの屈折率 $n_D$ より小さい範囲で、通常フッ化物とリン酸塩のモル比で50%以内である。一例として本発明のファイバにおける被覆ガラスとコアガラスの特性例を以下に示す。



組成(x)	$T_g(^\circ C)$	$T_c(^\circ C)$	$T_m(^\circ C)$	$n_D$	$\log \eta$ (Poises)(550 $^\circ C$ )	透過波長域 ( $\mu m$ )
0	440	545	722	1.44	7.7	0.3~6
0.4	454	623	666	1.47	5.8	0.3~4
0.8	466	—	—	1.51	4.8	0.3~4



$T_g(^\circ C)$	$T_c(^\circ C)$	$T_m(^\circ C)$	$n_D$	$\log \eta$ (Poises)	透過波長域 ( $\mu m$ )
311	385	507	1.53	1.7	0.3~7

ただし、 $n_D$ は屈折率、 $\eta$ は550 $^\circ C$ における粘度を示す。

- 9 -

線引きが行われなかつたともいえる。そこで、前記条件を満たす被覆材について種々の検討を行った結果、次の組成を有するフッ化物ガラスあるいはフッ燐酸ガラスが条件を満たすことを見出した。

(モル%)

$AlF_3$	25~50
$BaF_2, SrF_2, CaF_2, MgF_2$ の 少くとも一つよりなる成分	30~60
$LnF_3$ ( $Ln=Y$ 又は希土類元素)	0~25
$PbF_2, LiF, NaF$ の少くとも 一つよりなる成分	0~10

ただし各成分の合計は100モル%で、各成分は以下のような組成範囲内である。

(モル%)

$BaF_2$	0~30
$SrF_2$	0~30
$CaF_2$	0~50
$MgF_2$	0~30
$PbF_2$	0~10
$LiF$	0~10
$NaF$	0~10

また、上記フッ化物成分は、例えば $AlF_3 \rightarrow$

- 8 -

上に示すように、被覆ガラスはコアガラスより小さな屈折率を有し、コアガラスの融点 $T_m$ より高い温度で線引きに適度な粘度をもち、赤外光の透過特性も優れている。また、フッ化物に対する耐腐食性、耐候性も良好で前述した条件をすべて満足している。従つて、かかる被覆ガラスとコアガラスを組合せた本発明のファイバは、被覆ガラス内にコアガラスを封入することにより、コアガラスの融点より高い温度で線引することが可能である。そのため、線引時に微結晶が析出せず、散乱損失の小さなファイバを得ることができる。

本発明のファイバは、図2にファイバ断面を示す如く前記組成範囲の被覆ガラス1をクラッド層とし、 $ZrF_4$ 系ガラスをコア2とする(a)の二層構造の他に、組成の幾分異なる $ZrF_4$ 系ガラスでコア2とクラッド層3を構成しその外側を前記組成範囲の被覆ガラス1で被覆するか(b)、コア2を $ZrF_4$ 系ガラスで形成し、クラッド層4とその外側の被覆層1に前記組成範囲の組成の幾分異なる被覆ガラスを用いる三層構造のファイバ(c)を含む。三層構

- 10 -

造にする利点は、コアガラスとクラッド層ガラスを同系統のガラスで構成することにより、線膨張係数、赤外透過波長域を一致させることが容易なことである。

次に、本発明のファイバの製造方法について図3、図4に基づいて述べる。図3(a)は二層構造のファイバ、(b)は三層構造のファイバをるつぼ線引きによつて製造する方法を示す。図中、1, 2, 3は対応する部分の材料を示しており、5はるつぼ、6は加熱ヒータ、7はキャプスタン、8は巻き取りドラムを示す。本発明のファイバでは、前述した特定の被覆ガラスを最も外側の被覆材として用いているため従来は不可能であつたコアガラスの融点より高い温度での線引きが可能である。図4は、予め作成しておいたプリフォームロッドからファイバを線引きする方法を示す。図中、9はプリフォームロッドの送り機構を示す。この場合も、最も外側の被覆層に前述の被覆ガラスを使用しているためコアガラスの融点より高い温度での線引きが可能である。

- 11 -

以上説明したように、本発明のファイバはコアを形成する $ZrF_4$ 系ガラスの融点より高い温度での線引きが可能であるため、フッ化物ガラスファイバの本質的な欠点とされていた線引時の微結晶の析出を防ぐことができ、そのため散乱損失の小さな(1 db/Km以下)赤外用ガラスファイバを実現できる。このように、本発明のファイバでは本質的な損失要因を除去できるため、理論損失値に近い極めて低損失の赤外用ファイバを得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は本発明に用いるガラスの示差熱分析曲線を示す特性図、図2は本発明の実施例を示す横断面図、図3及び図4は本発明による製造方法を説明するための系統図である。

- 1…被覆ガラス、 2… $ZrF_4$ 系ガラス(コア)、  
3, 4…クラッド層、 5…るつぼ、 6…加熱ヒータ、 7…キャプスタン、 8…巻き取りドラム、 9…プリフォームロッドの送り機構。

- 12 -

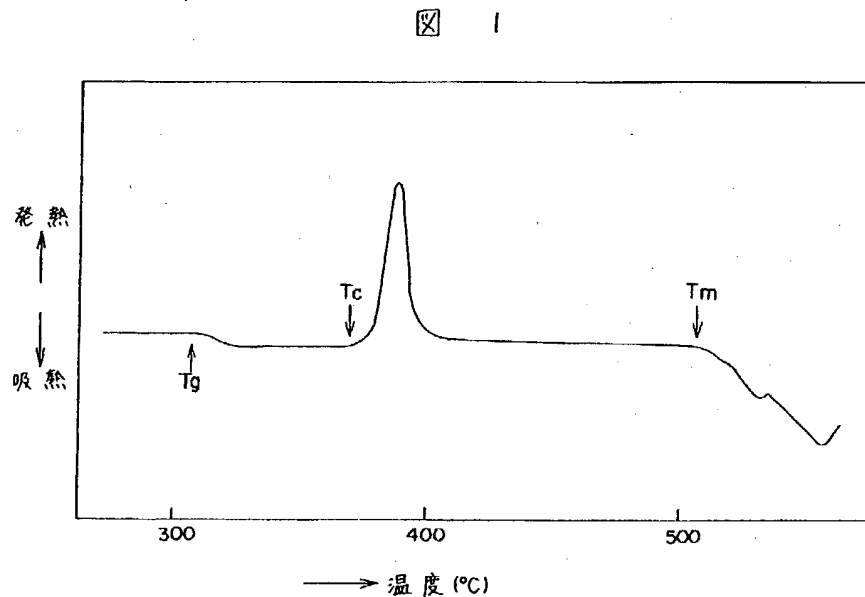


図 2

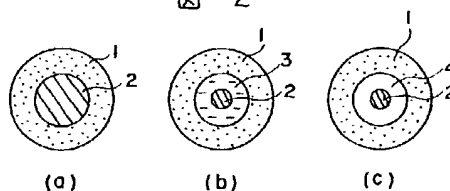


図 3

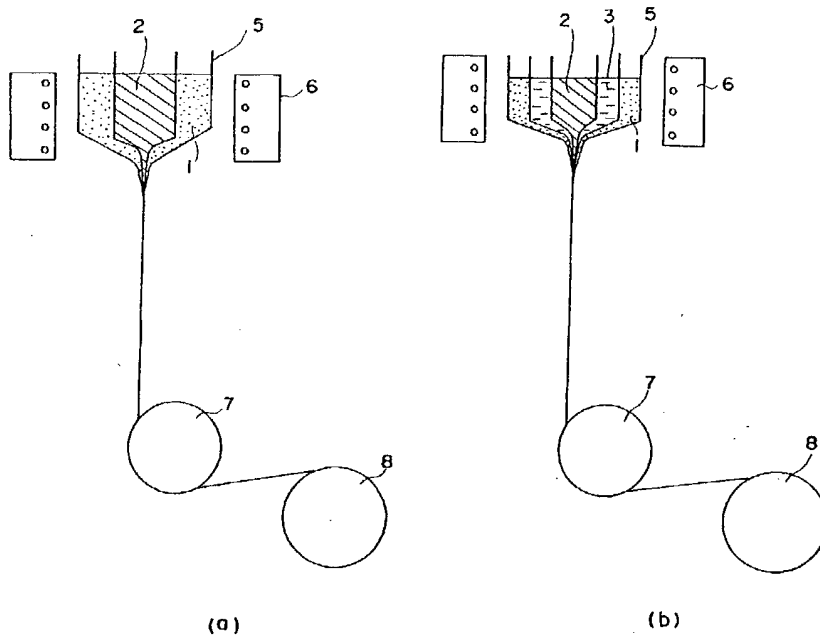


図 4

